

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



**Ceramic component is produced by a modified rapid prototyping process with reduced shrinkage rate on sintering**

**Patent number:** DE19809657  
**Publication date:** 1999-09-09  
**Inventor:**  
**Applicant:** STIERLEN (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C04B35/622; C04B35/00  
- **european:** C04B35/622, B29C67/00L2, C04B35/573  
**Application number:** DE19981009657 19980306  
**Priority number(s):** DE19981009657 19980306

**Abstract of DE19809657**

A ceramic component is produced from an intermediate ceramic product (15) formed by repeated resin infiltration and incomplete pyrolysis of polymer-bonded ceramic layers. A ceramic component production process comprises forming an intermediate product (15) by successive operations of producing a layer from a ceramic powder and polymeric binder mixture, infiltrating with resin and then modifying the resin and the binder by pyrolysis to form pyrolysis residues which react with an infiltrate during a subsequent infiltration step to form ceramic material.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①9 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 09 657 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 04 B 35/622**  
C 04 B 35/00

②1 Aktenzeichen: 198 09 657.7  
②2 Anmeldetag: 6. 3. 98  
④3 Offenlegungstag: 9. 9. 99

DE 198 09 657 A 1

⑦1 Anmelder:  
Stierlen, Peter, Dipl.-Ing., 70825  
Korntal-Münchingen, DE

⑦2 Erfinder:  
gleich Anmelder

*Prüfung 2003*

*il. 13.11.04*

*mit DE*

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤4 Verfahren zur Herstellung eines keramischen Bauteiles

⑤7 Verfahren zur Herstellung eines Keramikbauteiles, wobei keramische Pulverpartikel in Verbindung mit wenigstens einem polymeren Binderelement zur Herstellung eines Zwischenproduktes für das Keramikbauteil verwendet werden, das anschließend mit polymerem Harz infiltriert wird, das in einem nachfolgenden Pyrolyseschritt einschließlich des Binderelements thermisch verändert wird, um in einem abschließenden Infiltrationsverfahren mittels eines Infiltrats mit den Pyrolyseresten des wenigstens einen polymeren Binderelements zu keramischem Werkstoff zu reagieren, wobei das Zwischenprodukt in mehreren, aufeinanderfolgenden Schichtherstellprozessen hergestellt wird, daß das polymere Harz in die poröse Struktur zwischen die Pulverpartikel eindringt, daß die Binderelemente und die infiltrierten polymeren Harze während der Pyrolyse thermisch verändert werden und diese für den abschließenden Infiltrationsschritt zusammen mit dem Infiltrat reagieren.

DE 198 09 657 A 1

## Beschreibung

Die Herstellung keramischer Bauteile erfolgt heute überwiegend nach den Methoden des kaltsostatischen Pressens oder dem Gießen keramischer Schlicker. Beim kaltsostatischen Pressen wird keramisches Pulvermaterial mit geringsten Mengen meist polymerer Binderelemente unter hohem Druck zum sogenannten Grünteil verpreßt.

Beim Schlickerguß wird eine Mischung aus feindispersierten keramischen Partikeln, polymeren Binderelementen und Lösungsmitteln in Formen vergossen. Nach Entfernen des Lösemittels erfolgt auch hierbei die Verbindung zwischen den keramischen Partikeln mittels der polymeren Binderelemente.

Die so mittels kaltsostatisch Pressen oder Schlickerguß erhaltenen Grünteile sind Zwischenprodukte vor der eigentlichen Versinterung der keramischen Pulverpartikel zum fertigen Keramikbauteil. Im Grünteil erfolgt der Zusammenhalt zwischen den keramischen Pulverpartikel überwiegend über die Binderelemente. Im anschließenden Entbindungsprozeß werden die Binderelemente thermisch entfernt. Der Zusammenhalt der keramischen Partikel erfolgt hier nach überwiegend durch kleine, aufgrund von Diffusionsvorgänge entstandene Sinterbrücken. Im abschließenden, bei erhöhter Temperatur stattfindenden Sinterprozeß wird dann das entbinderte Grünteil zur vollständigen Sinterdichte versintert. Dabei verstärken sich die Sinterbrücken zwischen den Partikeln fortlaufend bis ein nahezu geschlossenes Gefüge vorliegt. Die geometrische Gestaltungsfreiheit bei diesen konventionellen Keramikherstellungsverfahren ist dabei prozeßbedingt stark eingeschränkt und erfordert häufig hohen Aufwand an mechanischer Nachbearbeitung am fertigen Keramikbauteil.

In den letzten Jahren haben viele Industrieunternehmen die Bedeutung des sogenannten Rapid Prototyping (RP) für die schnelle Produktentwicklung erkannt. Dies führte zu einer rasanten Entwicklung dieser Technologien und ihrer industriellen Anwendungen.

Für die Herstellung keramischer Bauteile sind einige RP-Verfahren aus den USA bekannt, die sich allerdings noch in der Laborphase befinden. Erwähnenswert sind die Verfahren SLS (Selective Laser Sintering), und das 3D-Printing Verfahren (DSPC), welche allerdings einen relativ hohen Gehalt an Binder im Vergleich zu herkömmlichen Sinterverfahren aufweisen. Die Verfahren sehen dabei, wie bei den konventionellen Techniken, die volle Entbinderung während eines Ofenprozesses vor. Die erzielbare Endsinterdichte dieser Verfahren ist z.Z. noch deutlich geringer als bei den konventionellen Verfahren.

Deshalb wird ein keramischer Prototyp derzeit noch mit den oben beschriebenen konventionellen Fertigungsverfahren hergestellt. Darüber hinaus muß man die Schwierigkeit der Nachbearbeitung von keramischen Bauteilen berücksichtigen. Eine genaue Nach- und Endbearbeitung eines Keramikrohlings kann überwiegend nur durch Diamantschleifen erfolgen. Um die Bearbeitungskosten und -zeiten gering zu halten, sollte ein erzeugter Keramikrohling möglichst genau die Endgeometrie des Werkstücks widerspiegeln. Die Herstellung solcher Rohlinge mit den beiden zuletzt genannten Verfahren ist mit hohem Kosten-, Arbeits- und Geräteaufwand verbunden. Aus diesem Grund werden Prototypen und Kleinserien derzeit teilweise aus dem Vollmaterial geschliffen.

Zu den bereits oben genannten Nachteilen der angesprochenen Verfahren ergeben sich doch folgende zusätzliche Nachteile:

Der Pyrolyse- oder Entbindungsprozeß bisheriger Verfahren ist oft sehr langwierig. Weiterhin sind entbinderte

Grünteile häufig sehr empfindlich. Weiterhin führt die direkte Versinterung der Grünteile zu starker Schwindung und damit verbundenen starken maßlichen Änderungen (häufig > 10% Schwindung). Zuletzt weisen die bisherigen Infiltrationstechniken mit niedriger schmelzenden Metallen zu geringe Einsatztemperaturen auf.

Ausgehend von den oben genannten Verfahren und Nachteilen besteht die Aufgabe der Erfindung insbesondere darin, die Schwindungsrate bei der Herstellung von keramischen Bauteilen zu reduzieren. Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Weitere Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und wird nachfolgend näher beschrieben. Es zeigen die Fig. 1-3 die schichtweise Herstellung eines Grünteiles mittels Lasersinter Technologie in vereinfachter Darstellung und die Fig. 4-8 die Werkstoffstruktur eines Keramikbauteiles beim erfindungsgemäßen Herstellungsprozeß.

In den Fig. 1-3 ist mit 10 ein becherförmiges Gehäuse dargestellt, in dessen Boden 11 eine Aussparung 12 für den Fuß 13 eines heb- und senkbaren Senktellers 14 ausgebildet ist. Oberhalb des Senktellers 14 ist ein keramisches Grünteil 15 dargestellt, das durch mehrere aufeinander folgende Beschichtungs- und lokale Vernetzungsschritte erzeugbar ist. Das Aufbringen einer neuen Pulverschicht 16, die beispielsweise aus SiC und polymerem Binder besteht, beginnt mit Absenken des Senktellers 14 (Fig. 1) um die gewünschte Schichtdicke, z. B. 0,2 mm. Anschließend bringt eine Dosiereinrichtung 17 das Pulver über die gesamte Grundfläche in das Gehäuse 10 ein und ebnet dabei gleichzeitig die Oberfläche (Fig. 2). In Fig. 3 ist dargestellt, wie ein Laserstrahl 18 durch eine nicht dargestellte computergesteuerte Optik entsprechend der gewünschten Bauteilgeometrie über die soeben aufgetragene Pulverschicht 16 geführt wird. Durch die vom Laserstrahl 18 eingebrachte Wärme wird dabei der polymere Binder aktiviert und damit die SiC-Partikel in diesen Bereichen mittels des Binders miteinander verklebt. Nach Abschluß des Belichtungsvorganges wiederholen sich die Vorgänge für die nächste Schicht wie oben beschrieben.

In der Fig. 4 ist die Draufsicht auf die Pulverschicht 16 vor dem Einwirken des Laserstrahls 18 dargestellt. Dabei sind mit 1 die SiC-Partikel und mit 2 die polymeren, pulverförmigen Binderbestandteile bezeichnet. Fig. 5 zeigt die Pulverschicht 16 nach dem Einwirken des Laserstrahls 18, wobei die Binderbestandteile 2 die SiC-Partikel 1 vernetzt haben und damit den Zusammenhalt der SiC-Partikel 1 bewirken.

Das so entstandene Grünteil 15 wird nachfolgend entsprechend den Fig. 6-9 verschiedenen Nachbehandlungsschritten unterworfen. In der Fig. 6 wird dabei das noch poröse Grünteil 15 mit flüssigem Phenolharz 4 infiltriert.

Der für die Vernetzung notwendige Temperierprozeß muß so gewählt werden, daß die bei der Vernetzungsreaktion des Phenolharzes 4 anfallenden begleitenden Stoffe aus dem Gefüge entweichen können und somit eine blasen- und lunkerfreie Struktur des Grünteiles 15 erzielt wird.

Im zweiten Nachbehandlungsschritt gemäß Fig. 7 werden die polymeren Bestandteile der Binderbestandteile 2 und des Phenolharzes 4 in einem Pyrolyseschritt unter Sauerstoffausschluß zu Kohlenstoff 5 verkocht. Durch die Verwendung des Phenolharzes 4 lassen sich relativ hohe Restkohlenstoffanteile und eigenstabile Kohlenstoffgefüge erzielen. Durch den trotzdem vorhandenen Masseverlust bei der Verkokung und die damit auftretenden Schwindungsvorgänge ergeben sich Mikrorißsysteme, mit Rissen 6 und damit eine gewisse offene Porosität.

Im dritten Nachbehandlungsschritt gemäß Fig. 8 wird in die zuvor entstandenen Risse 6 schmelzflüssiges Silizium 7 infiltriert. Dabei reagiert das Silizium 7 mit dem Kohlenstoff 5 zuerst im Oberflächenbereich der Risse 6 zu SiC 8 (Fig. 9). Durch Diffusionsvorgänge findet eine fortschreitende Reaktion in den Rissen 6 statt. Nach den oben beschriebenen Nachbehandlungsschritten des Grünteils 15 ist das keramische Bauteil bis auf weitere, eventuell erforderliche Bearbeitungsschritte wie z. B. Schleifen fertiggestellt.

Die vorgestellte Verfahrenskombination aus schichtweise erzeugtem Grünteil 15, Polymerinfiltration (Fig. 6), Pyrolyse (Fig. 7) und Nachinfiltration (Fig. 8) mit Reaktion des Pyrolyserestkohlenstoffes mit dem Siliziuminfiltrat (Fig. 9) erlaubt die Herstellung keramischer Bauteile nahezu beliebiger Geometrie ohne aufwendige formgebende Werkzeuge. Die schichtweise Herstellung des Grünteils 15 ermöglicht dabei, wie in Fig. 1-3 dargestellt, auch die Realisierung von Hinterschneidungen, Innenkonturen und Geometriedetails, die mit anderen Herstellungsverfahren nicht herstellbar sind. Durch die Anwendung pulverförmiger Binderbestandteile 2 kann zusätzlich auf aufwendige Pulverbeschichtungsverfahren verzichtet werden.

Die einzusetzenden Binder- und polymeren Infiltrationsmaterialien erlauben eine hohe Heizrate von ca. 100 K/h und somit einen Pyrolysezyklus von etwa einem Tag. Das während der Pyrolyse aufgrund von behinderter Schwindung entstehenden Microrißsystem gestattet die Infiltration von Werkstoffen niedriger (wenige mPa · s) Schmelzviskosität.

Die Eindringtiefe des Infiltrats, im Ausführungsbeispiel Silizium 7, ist dabei abhängig von der Geometrie der Rißkanäle 6, von der Schmelzviskosität des Infiltrats, von den Oberflächenenergien (respektive Kapillarkräfte) und vom Reaktionsverhalten der Werkstoffe. Bei den hier auftretenden Rißgrößen sind zum Beispiel bei der Infiltration mit Silizium 7 aufgrund der Kapillarkräfte Steighöhen von mehreren 100 mm möglich. Dies bedeutet, daß die pyrolysierten Grünteile 15 nicht Tauchinfiltriert werden müssen. Durch gezielte Integration von Support- oder Speisungssystemen schon im schichtweisen Bauprozess des Grünteils 15 kann der Nachbearbeitungsaufwand nach der Infiltration verringert werden. Aufgrund der starken Kapillarkwirkung reichen relativ kleine Querschnitte zur Speisung mit dem Infiltrat aus. Die Support- und Speisestrukturen lassen sich nach der Infiltration relativ leicht entfernen. Zur Erzielung eines möglichst homogenen Gefüges muß eine feinverteilte Rißstruktur nach der Pyrolyse vorliegen. Durch Variation der Prozeßparameter kann das Rißsystem beeinflusst werden.

Aufgrund der schichtweisen Herstellung der Grünteile 15, können im Gegensatz zu klassischen Keramikherstellungstechniken, Teile nahezu beliebiger Geometrie erstellt werden. Da pulverförmige Bindersysteme verwendet werden können, kann auf aufwendige Beschichtungsprozesse verzichtet werden.

Im Vergleich zu anderen Rapid Prototyping Prozeß basierenden Keramikherstellungsverfahren, erfolgt nach dem Bauprozess keine vollständige Entbinderung mit anschließender, schwundbehafteter Versinterung, sondern lediglich eine Verkokung des polymeren Binders zu Kohlenstoff. Die hierbei auftretenden Maßänderungen sind wesentlich kleiner als bei den erst genannten Verfahren. Mit Hilfe der verwendeten Materialien können hohe Heizraten realisiert werden und dadurch die Pyrolysezeit stark reduziert werden. Durch die abschließende Infiltration und Reaktion wird das endgültige Gefüge und die endgültige Bauteilfestigkeit erreicht. Das oben beschriebene erfindungsgemäße Verfahren kann auf vielfältige Weise abgewandelt werden. So ist es beispielsweise möglich; andere keramische Ausgangspulver oder andere Bindersysteme wie z. B. Polyimid, Siliziumpo-

lymere u. a. zu verwenden. Auch kann anstelle des Siliziuminfiltrats ein anderer Infiltrationswerkstoff eingesetzt werden.

Die Herstellung des Grünteils 15 kann ferner anstelle mit Hilfe der oben beschriebenen Lasersinter-Technologie auch mit anderen Rapid Prototyping (z. B. 3D-Printing) und Rapid Tooling Verfahren erfolgen.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Keramikbauteiles, wobei keramische Pulverpartikel (1) in Verbindung mit wenigstens einem polymeren Binderelement (2) zur Herstellung eines Zwischenproduktes (15) für das Keramikbauteil verwendet werden, das anschließend mit polymerem Harz (4) infiltriert wird, das in einem nachfolgenden Pyrolyseschritt einschließlich des Binderelements (2) thermisch verändert wird um in einem abschließenden Infiltrationsverfahren mittels eines Infiltrats (7) mit den Pyrolyseresten des wenigstens einen polymeren Binderelements (2) zu keramischem Werkstoff zu reagieren, wobei das Zwischenprodukt (15) in mehreren, aufeinander folgenden Schichtherstellprozessen hergestellt wird, daß das polymere Harz (4) in die poröse Struktur zwischen die Pulverpartikel (1) eindringt daß die Binderelemente (2) und die infiltrierten polymeren Harze (4) während der Pyrolyse thermisch verändert werden und diese für den abschließenden Infiltrationsschritt zusammen mit dem Infiltrat (7) reagieren.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Binderelement (2) pulverförmig ausgebildet ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Binderelement (2) die, keramische Pulverpartikel (1) als Beschichtung umschließt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Zwischenprodukt (15) mittels Lasersintern oder 3D Printing (MIT) hergestellt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die keramischen Pulverpartikel (1) in mittels Rapid Tooling-Verfahren erzeugte Formen gefüllt und mittels eines polymeren Harzes (4) verbunden werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Harz (4) zwischen die Pulverpartikel (1) vollständig eindringt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrolyse unter inerter Atmosphäre und erhöhter Temperatur stattfindet.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -



Fig. 1

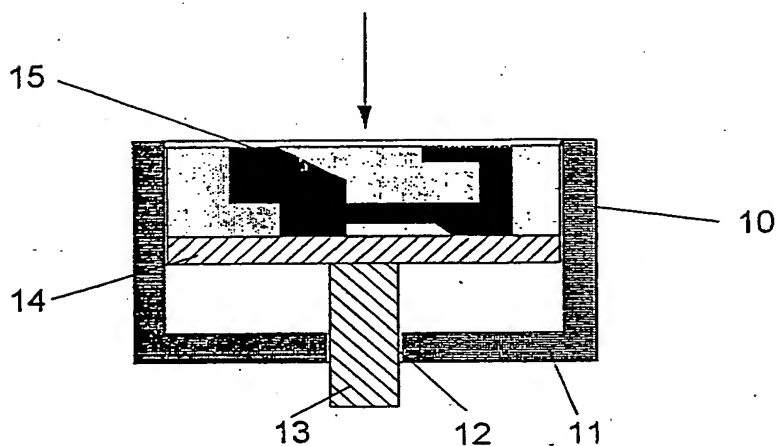


Fig. 2

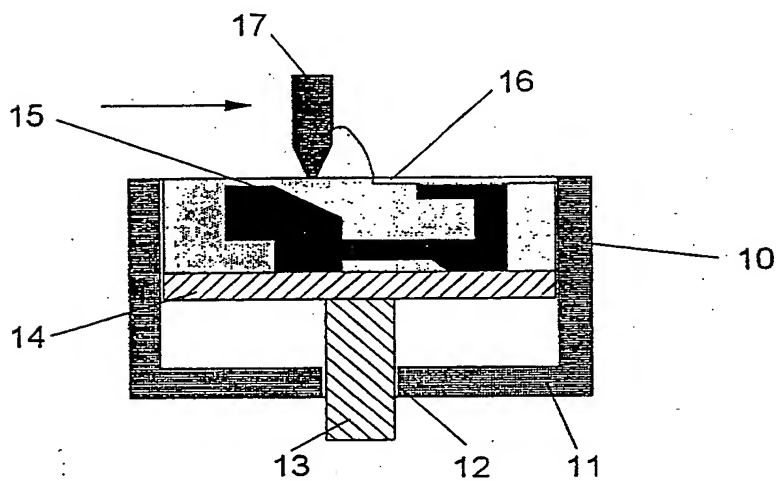


Fig. 3

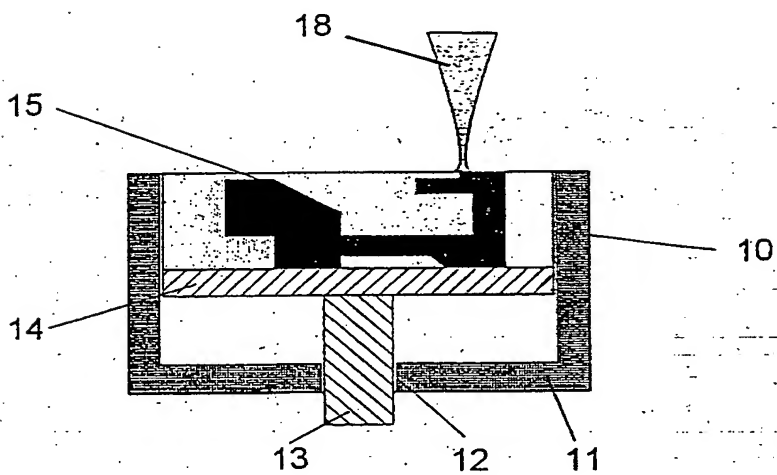


Fig. 4

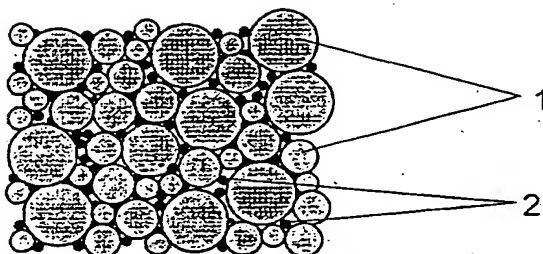


Fig. 5

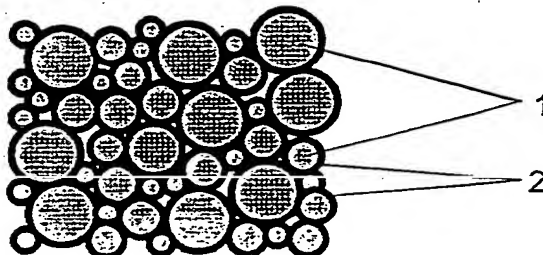


Fig. 6

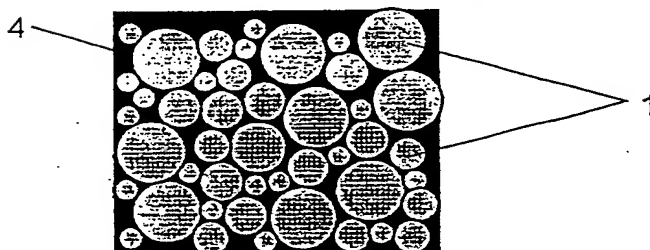


Fig. 7

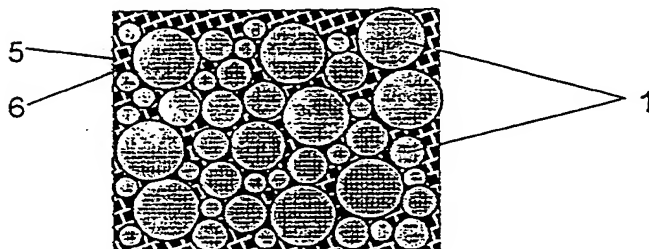


Fig. 8

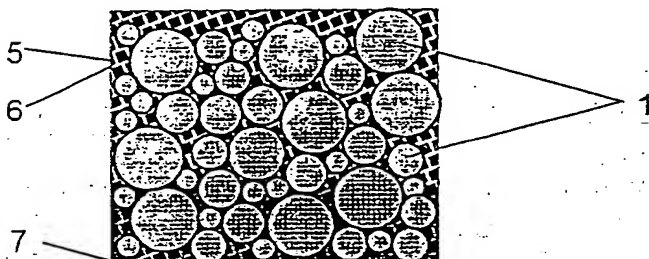


Fig. 9

